

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-111079

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl. H01B 12/06
C30B 29/22
H01B 13/00
H01L 39/02
H01L 39/24

(21)Application number : 09-268918

(71)Applicant : CENTRAL RES INST OF ELECTRIC
POWER IND
TOKAI UNIV

(22)Date of filing : 01.10.1997

(72)Inventor : ICHINOSE ATARU
AKITA MITSUGI
TACHIKAWA KYOJI
KIKUCHI AKIHIRO

(54) FORMING METHOD OF INTERMEDIATE INSERTION LAYER ON METAL SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate need of forming a multi-layer film between a metal substrate and a superconductive film, and enable manufacture without using hydrogen.

SOLUTION: An intermediate insertion layer is manufactured by vaporizing rare earth metal of which oxide has a type-C rare earth structure to react with oxygen to be biaxially oriented, and depositing it on a biaxially oriented metal substrate. Deposition of the rare earth metal is performed by vaporizing the rare earth metal by an electron beam, for example, and this vaporization is performed at surface temperature of the metal substrate of 450° C or more and within the temperature range under the lower one of melting temperature of rare earth metal oxide and melting temperature of the metal substrate, with total atmospheric pressure within a range of over 1×10^{-6} Torr and 1×10^{-3} Torr or under, and within a temperature and oxygen partial pressure range where the rare earth metal is oxidized, but not the metal substrate.

(51) Int.Cl. ^a		識別記号		F I	
H 0 1 B	12/06	Z A A	H 0 1 B	12/06	Z A A
C 3 0 B	29/22	5 0 1	C 3 0 B	29/22	5 0 1 K
H 0 1 B	13/00	5 6 5	H 0 1 B	13/00	5 6 5 D
H 0 1 L	39/02	Z A A	H 0 1 L	39/02	Z A A B
	39/24	Z A A		39/24	Z A A B
審査請求		未請求	請求項の数	5	O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-268918	(71) 出願人	000173809 財団法人電力中央研究所 東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 10月 1 日	(71) 出願人	000125369 学校法人東海大学 東京都渋谷区富ヶ谷 2 丁目 28番 4 号
		(72) 発明者	瀬 中 東京都狛江市岩戸北 2-11-1 財団法人 電力中央研究所 狛江研究所内
		(72) 発明者	秋田 調 東京都狛江市岩戸北 2-11-1 財団法人 電力中央研究所 狛江研究所内
		(74) 代理人	弁理士 村瀬 一美 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属基板上への中間挿入層の作製方法

(57) 【要約】
【課題】 金属基板と超電導膜との間に多層膜を作製する必要が無く、しかも水素を使用せずに製造できるようにする。

【解決手段】 2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製する。また、希土類金属の蒸着は例えば電子ビームにより希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、金属基板の表面温度は450℃以上かつ希土類金属酸化物の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気圧が1×10⁻⁶ t o r rを超えて1×10⁻³ t o r r以下の範囲中で、希土類金属は酸化するのにに対し金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行う。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2 軸配向した希土類金属酸化物を蒸発させることにより中間挿入層を作製することを特徴とする金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項 2】 前記希土類金属の蒸着は、抵抗加熱、電子ビーム、レーザー、イオンビームのいずれかにより前記希土類金属を蒸発させて行うことを特徴とする請求項 1 記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項 3】 前記希土類金属の蒸着は電子ビームにより前記希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、前記金属基板の表面温度は450℃以上かつ前記希土類金属酸化物の溶融温度または前記金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気的全圧が1×10⁻⁶torrを超えて1×10⁻³torr以下の範囲中で、前記希土類金属は酸化するのに対し前記金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行うことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項 4】 前記金属基板はニッケルまたはニッケル合金であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項 5】 前記希土類金属はイットリウムであることとを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高温超電導材の金属基板上への中間挿入層の作製方法に関する。更に詳述すると、本発明は可撓性のある高温超電導テープ線材の作製に必要な高温超電導材と金属基板の間の中間挿入層の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高温超電導材を超電導機器で使用するために可撓性のあるテープ状にした高温超電導テープ線材がある。この高温超電導テープ線材は、MRI 医療診断装置や磁気浮上高速列車等の広い用途に利用可能である。

【0003】 この高温超電導テープ線材は、可撓性の有るテープ状の金属基板をベースとして、この金属基板上に作製された中間挿入層と、この中間挿入層上に作製された超電導膜とを備えている。このような積層状の高温超電導テープ線材の製造において、金属基板上に中間挿入層を作製する方法は主に2通りある。

【0004】 第1の方法は、金属基板としての2 軸配向したニッケル（以下Ni という）基板上に中間挿入層として2 軸配向したCoO₂（酸化セリウム）を作製する方法である。この方法では、Ni の酸化を防ぐために、

水素を含んだ不活性ガス中で中間挿入層を作製する。また、この方法では、中間挿入層のCoO₂が超電導膜と反応してその超電導特性を劣化させてしまうことを防ぐため、中間挿入層と超電導膜との間にYSZ（イットリウムを添加した安定化ジルコニア）の第2の中間挿入層を作製する（D.P.Norton et al., SCIENCE, 274, 755（1996））。

【0005】 第2の方法は、金属基板としてのNi 合金であるハステロイ製の基板上に中間挿入層として2 軸配向したYSZを作製する方法である。この第2の方法では、例えばイオンビームをハステロイ基板上に一定角度で照射することにより2 軸配向したYSZ膜を作製することができる（Y. Iijima et al., Appl. Phys. Lett., 60, 769（1992））。または、この第2の方法では、例えばハステロイ基板の基板電極に垂直補助電極を設けてグライズを湾曲させることにより2 軸配向したYSZ膜を作製することができる（M. Fukutomi et al., Thin Solid Films, 239, 123（1994））。さらには、この第2の方法では、イオン等を用いず、例えばハステロイ基板を傾けることにより2 軸配向したYSZ膜を作製することができる（長谷川勝哉他, 第55回1996年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, 19（1996））。

【0006】 この第2の方法では、中間挿入層のYSZが超電導膜と反応することを防止してさらに特性の優れた超電導テープ線材を得るために、YSZ 中間挿入層と超電導膜との間に第2の中間挿入層として酸化イットリウム（以下Y₂O₃ という）の層を作製する方法もある（保坂真理子他, 第56回1997年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, 207（1997））。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した超電導テープ線材の各製造方法では、金属基板と超電導膜との間に第1の中間挿入層とYSZ若しくはY₂O₃の第2の中間挿入層を作製する2つの工程を要してしまう。このため、超電導テープ線材の製造に長時間を費やしてしまい、その製造コストが高価なものとなってしまう。さらに、超電導テープ線材の第1の製造方法では、中間挿入層の作製のために取扱いに注意を要する水素を使用しているので、製造作業に慎重を要して煩雑なものになってしまう。

【0008】 そこで、本発明は、金属基板と超電導膜との間に多層膜を作製する必要が無く、しかも取扱いに注意を要する水素を使用せずに金属基板上に超電導特性上最も好ましい希土類金属酸化物の中間挿入層の作製方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 かかる目的を達成するため、本発明者が種々実験・研究した結果、イットリウム（以下Y という）金属の超低酸素分圧下での強い酸化

作用、即ち高真空中 ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ torr) でも Y 金属と酸素とから容易に $Y_2 O_3$ が生成される性質を利用して、Ni 金属基板は酸化せず Y 金属のみが酸化する気圧環境を真空度の制御で作り出すことにより、Y 金属を蒸発させて酸素と反応させ 2 軸配向した Ni 金属基板上に 2 軸配向した $Y_2 O_3$ を蒸着させて中間挿入層を直接作製することに成功した。

【0010】そして、中間挿入層の原料に使用できる金属は、高真空中でも容易に酸化物を生成できると共にその酸化物が C 型希土構造を有するものであれば良いので、Y 金属の他の酸化物が C 型希土構造を有する希土類金属、例えば Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, Yb, Sc も使用可能である。また、金属基板としては Ni 以外にも 2 軸配向した金属または合金、例えば銀や銅、鉄も使用可能である。

【0011】そこで、請求項 1 の金属基板上への中間挿入層の作製方法は、2 軸配向した金属基板上に、酸化物が C 型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて 2 軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製するようにしている。蒸発した希土類金属は、金属基板上に付着する以前に酸化しても良いし、金属基板上に付着後に酸化しても良い。

【0012】ここで、本明細書中で「希土類金属」とは、ランタニド元素 57La から 71Lu までの 15 元素にスカンジウムとイットリウムを加えた 17 元素を意味している。

【0013】したがって、請求項 1 の発明によれば、酸化物が C 型希土構造を有する希土類金属は容易に酸化する性質を有しているので、金属基板は酸化することなく希土類金属のみが酸化して中間挿入層を作製することができる。このとき、真空度および基板表面温度のみを制御することにより 2 軸配向した希土類金属酸化物を作製することができるので、この作製方法を利用して高温超電導材を製造したときにその製造工程を著しく簡素化することができる。

【0014】また、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入層のみを作製しているので、高温超電導材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができる。しかも、この中間挿入層は 2 軸配向した希土類金属酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。

【0015】さらに、中間挿入層は希土類金属を蒸着させることにより作製されるので、取扱いに注意を要する水素を使用せずに中間挿入層を作製することができる。また、中間挿入層である C 型希土構造の希土類金属酸化物は立万晶であるので、高温超電導体の一例である $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子と接合する面が 4 回回転軸を持った正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接合性を高くすることができる。

【0016】そして、請求項 2 の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は、抵抗加熱、電子ビーム、レーザー、イオンビームのいずれかにより希土類金属を蒸発させて行うようにしている。したがって、中間挿入層を作製すべく希土類金属を蒸発させるために各種の方法を選択することができるので、蒸発させる希土類金属や金属基板の材質に対して最も適した方法を選択することができる。

【0017】ところで、本発明者が更に実験・研究を重ねた結果、中間挿入層を電子ビーム蒸着法により作製した場合、金属基板の表面温度が 450°C 未満であると作製した希土類金属酸化物はアモルファスになってしまいほとんど結晶化せず結晶性が著しく低下してしまうことが判明した。

【0018】また、中間挿入層を電子ビーム蒸着法により作製する雰囲気的全圧が 1×10^{-6} torr 以下の高い真空度であると、例えば表 1 の比較例 1 に示すように、作製した希土類金属酸化物の結晶組織の大部分は金属基板の垂直方向に対して $<111>$ 配向して金属基板の水平面内には配向しない状態、即ち $\{111\} // <001>$ に示す配列となってしまうことが判明した。この場合、中間挿入層の希土類金属酸化物と超電導膜の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ とが適合せず超電導膜が 2 軸配向しなくなるので、高温超電導材の超電導特性を著しく劣化させてしまう。

【0019】さらに、中間挿入層を電子ビーム蒸着法により作製する雰囲気的全圧が 1×10^{-3} torr より大きい低い真空度であると、希土類金属の蒸着が不安定になっってしまうことが判明した。

【0020】また、中間挿入層を電子ビーム蒸着法により作製する際に、例えば表 1 の比較例 2 に示すように、Ni 金属基板の表面温度が 650°C であると雰囲気酸素分圧が約 1×10^{-17} torr より小さいと希土類金属を酸化するための酸素が不足してしまい中間挿入層を作製できなくなってしまう。さらに、この温度下で酸素分圧が 2.4×10^{-5} torr より大きいと Ni 金属基板が酸化し易くなってしまう。金属基板が酸化すると表面構造が変化して、その上に 2 軸配向しない希土類金属酸化物が生じてしまう。

【0021】そこで、請求項 3 の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は電子ビームにより希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、金属基板の表面温度は 450°C 以上かつ希土類金属酸化物の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気的全圧が 1×10^{-6} torr を超えて 1×10^{-3} torr 以下の範囲中で、希土類金属は酸化するのに対し金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行うようにしている。したがって、作製した希土類金属酸化物の結晶性を良好にすることができると共に、その結晶組織のほとんどが金属基

板の垂直方向に対して $\angle 100^\circ$ 配向し、かつ金属基板の水平面内に配向した2軸配向にできる。しかも、希土類金属の蒸発を安定に行うことができると共に、金属基板の酸化を防止することができる。

【0022】ここで、希土類金属酸化物は立方晶であるため、1軸が金属基板に対し垂直に配向して、かつ他の1軸が金属基板の平行面内で90度刻みで配向した結晶組織となることにより、2軸配向した状態となる。

【0023】また、請求項4の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、金属基板はニッケルまたはニッケル合金であるようにしている。

【0024】Ni及びNi合金は再結晶集合組織を作りやすい材料であり、また曲げ強さ等の機械特性や常温及び高温における耐酸化性や耐蝕性に優れた材料であるので、高温超電導材の製造の際に金属基板の各種の耐性を特に考慮せずに容易に製造することができる。

【0025】さらに、請求項5の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属はイットリウムであるようにしている。

【0026】したがって、中間挿入層はイットリウム酸化物(Y_2O_3)となる。ここで、この Y_2O_3 の最近接原子間距離は約0.3749nmである。これに対し、高温超電導膜の一例である $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子定数は0.3826nmである。よって、これらの値は極めて近似してミスマッチは約2%である。また、金属基板に対し1軸が垂直方向に配向した場合、 Y_2O_3 の原子の配列はY層とO層が交互に積層した形を取るため、Y層のみを見ると $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子内のY層と同様の配置となる。これにより、中間挿入層と高温超電導膜とがほぼ等しい原子間距離となることにより、高温超電導膜における超電導特性を良好なものにすることができるとなる。

【0027】一方、上述した請求項1の金属基板上への中間挿入層の作製方法によれば、2軸配向した金属基板と、この金属基板上に作製すると共に酸化物がC型希土構造を有する希土類金属の酸化物を2軸配向して成る中間挿入層と、この中間挿入層上に作製した高温超電導膜との3層のみから成る高温超電導材を製造することが可能となる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を実施の形態の一例に基づいて詳細に説明する。本実施形態の金属基板上への中間挿入層の作製方法は、2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製するようにしている。蒸発した希土類金属は、金属基板上に付着する以前に酸化しても良いし、金属基板上に付着後に酸化しても良い。そして、金属基板をNi金属基板とし、希土類金属をY金属としている。このため、希土類金属酸化

物は、イットリウム酸化物となる。

【0029】そして、Y金属の蒸着は電子ビーム蒸着法により行っている。本実施形態ではY金属の蒸着を電子ビーム蒸着法により行っているが、これには限られず例えば抵抗加熱やレーザーイオンビームによりY金属を加熱して蒸着させても良い。このため、希土類金属を蒸発させるために各種の方法を選択することができるので、蒸発させる希土類金属や金属基板の材質に対して最も適した方法を選択することができる。

【0030】電子ビーム蒸着法により蒸着を行う際は、金属基板の表面温度は450℃以上かつ希土類金属酸化物の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気的全圧が 1×10^{-6} torrを超えて 1×10^{-3} torr以下の範囲中で、希土類金属は酸化するのに対し金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行う。ここでは金属基板をNi金属基板とし希土類金属をY金属としているので、蒸着の温度範囲は450～1455℃となる。

【0031】中間挿入層を作製する雰囲気は N_2 の不活性ガスを導入している。このため、Niの酸化を防止することができる。本実施形態では中間挿入層の作製を N_2 の不活性ガス中で行っているが、これには限られず例えばArの不活性ガス中で行っても良い。この場合もNiの酸化防止を図ることができる。また、Niが酸化しない温度及び酸素分圧であれば約20%の酸素が残留した通常の空気中で中間挿入層を作製しても良い。

【0032】上述した金属基板上への中間挿入層の作製方法によれば、酸化物がC型希土構造を有するY金属は容易に酸化する性質を有しているので、Ni金属基板は酸化することなくY金属のみが酸化して中間挿入層を作製することができる。このとき、真空度および基板表面温度のみを制御することにより2軸配向した Y_2O_3 を作製することができるので、この作製方法を利用して高温超電導線材を製造したときにその製造工程を著しく簡素化することが可能となる。このため、高温超電導線材を低コストで、かつ短時間で製造することができる。

【0033】そして、Ni金属基板と高温超電導膜との間に Y_2O_3 から成る中間挿入層のみを作製している中で、高温超電導線材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができる。さらに、中間挿入層はY金属を真空中で蒸着させることにより作製されるので、取扱いに注意を要する水素を使用せずに中間挿入層の作製作業を容易に行うことができる。

【0034】また、中間挿入層は2軸配向した Y_2O_3 であるので、高温超電導材の特性を優れたものにするることができる。さらに、中間挿入層の Y_2O_3 はC型希土構造で立方晶であるので、高温超電導体の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子と接合する面が4回回転軸を持った正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接

合性を高くすることができるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。しかも、高温超電導膜及び中間挿入層を薄くしても高温超電導膜は中間挿入層から剥離し難くなるので、高温超電導線材を可撓性に富むものにすることができる。

【0035】本実施形態では、金属基板をNi金属としているので、Ni及びNi合金は再結晶集合組織を作りやすい材料であり、常温及び高温における耐酸化性や耐腐性に優れた材料であることから、高温超電導材の製造の際に金属基板の各種の耐性を特に考慮せずに容易に製造することができる。また、Ni及びNi合金は曲げ強さ等の機械特性に優れた材料であるので、高強度の超電導テープ線材を製造することができる。

【0036】さらに、本実施形態では、希土類金属がY金属であるようにしているので、中間挿入層はY₂O₃となる。ここで、このY₂O₃の最近接原子間距離は約0.3749nmである。これに対し、高温超電導膜の一例であるYBa₂Cu₃O_{7-x}の格子定数は0.3826nmである。よって、これらの値は極めて近似してミスマッチは約2%である。また、金属基板に対し1軸が垂直方向に配向した場合、Y₂O₃の原子の配列はY層とO層が交互に積層した形を取るため、Y層のみを見るとYBa₂Cu₃O_{7-x}の格子内のY層と同様の配置となる。これにより、中間挿入層と高温超電導膜とがほぼ等しい原子間距離となることにより、高温超電導膜における超電導特性を良好なものにすることができる。

【0037】そして、上述した金属基板上への中間挿入層の作製方法を利用して、2軸配向した金属基板と、この金属基板上に作製すると共に酸化物がC型希土類金属を有する希土類金属、例えばY金属の希土類金属酸化物を2軸配向して成る中間挿入層と、この中間挿入層上に作製した高温超電導膜とを備える高温超電導材を製造することができる。

【0038】この高温超電導材によれば、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入層のみを有しているので、希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した金属基板上に2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製することができる。このため、高温超電導材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができる。しかも、この中間挿入層は2軸配向した希土類金属酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。

【0039】また、中間挿入層の作製を希土類金属を蒸着させることにより行えるので、取扱いに注意を要する元素を使用せずに中間挿入層を作製することができる。さらに、中間挿入層であるC型希土構造の希土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電導体のYBa₂Cu₃O_{7-x}の格子と接合する面が4回回転軸を持った正方晶となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接

(5)

特開平11-111079

合性を高くすることができる。

【0040】なお、上述の実施形態は本発明の好適な実施の一例ではあるがこれに限定されるものではなく本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、本実施形態では酸化物がC型希土構造を有する希土類金属としてY金属を使用しているが、これには限られずSm, Eu, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, Yb, Sc等の希土類金属全般のいずれを使用しても良い。これらの金属も、真空中でも容易に酸化物を生成できると共に、酸化物がC型希土構造を有するので、希土類金属を金属基板に蒸着させて、金属基板を酸化させることなく希土類金属のみを酸化させて中間挿入層を作製することができる。また、中間挿入層であるC型希土構造の希土類金属酸化物は立方晶であるので中間挿入層と高温超電導膜との接合性を高くすることができるのは勿論である。

【0041】本実施形態では金属基板としてNi金属を使用しているが、これには限られずNi以外の2軸配向した金属または合金、例えば銀や銅、鉄であっても使用することができる。

【0042】

【実施例】

(実施例1) 酸化物がC型希土構造を有する希土類金属であるY金属を電子ビーム蒸着法により蒸発させて酸素と反応させてY₂O₃を生成した。そして、このY₂O₃を2軸配向したNi金属基板上に蒸着して2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のNi金属基板の表面温度は650℃であった。また、雰囲気気圧は8×10⁻⁴torrであり、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0043】そして、この試料についてX線(CuKα)回折の測定を行った。この回折パターンを図1に示す。また、(222)の回折ピークの極点図を図2に示す。

【0044】(実施例2) 実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のNi金属基板の表面温度は650℃であった。また、雰囲気気圧は5×10⁻⁴torrであり、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0045】そして、この試料についてX線(CuKα)回折の測定を行った。この回折パターンを図3に示す。同図では測定範囲2θを25〜55度の範囲としている。

【0046】(実施例3) 実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のNi金属基板の表面温度は650℃であった。また、雰囲気気圧は1.2×10⁻⁴torrであり、雰囲気には導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。この試料についてX線(CuKα)回折の測定を行った。

【0047】（実施例4）実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は670℃であった。また、雰囲気気圧は1×10⁻⁵torrであり、雰囲気には導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。

【0048】そして、この試料についてX線（CuKα）回折の測定を行った。その（222）の回折ピークの極点図を図5に示す。

【0049】（比較例1）実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は670℃であり、また、雰囲気気圧は1×10⁻⁶torrであり、雰囲気には導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。このため、気圧以外の作製条件を実施例4と全て一致させている。

【0050】そして、この試料についてX線（CuKα）回折の測定を行った。その（222）の回折ピーク*

	基板表面 温度(℃)	圧力 (torr)	導入ガス	1(400) 1(400)+1(222)	NiO相	面内配向
実施例 1	650	8×10 ⁻⁴	N ₂	1	無	有
実施例 2	650	5×10 ⁻⁴	N ₂	1	無	有
実施例 3	650	1.2×10 ⁻⁴	Air	0.863	無	有
実施例 4	670	1×10 ⁻⁶	Air	0.797	無	有
比較例 1	670	1×10 ⁻⁶	Air	0.125	無	有
比較例 2	650	5×10 ⁻⁴	Air	0.745	有	有

【0055】そして、各実施例及び比較例で作製された各試料について、X線回折の回折パターンからN_i金属基板の垂直方向に対してY₂O₃のどの軸が配向しているかを算出した。その結果を（400）面からの回折ピークの強度I（400）を（400）面および（222）面からの回折ピーク強度の和I（400）+I（222）で割った値として表1に示す。

【0056】ここで、この値が1であるときは1（222）が0であるのでY₂O₃はN_i金属基板の垂直方向に対して<100>配向であると判断できる。また、この値が0であるときは1（400）が0であるのでY₂O₃はN_i金属基板の垂直方向に対して<111>配向であると判断できる。

【0057】また、各実施例及び比較例で作製された各試料について、X線回折による（222）の回折ピークの極点図からN_i金属基板の平行面内での配向度を測定した。その結果を表1の面内配向の欄に示す。

【0058】さらに、各実施例及び比較例で作製された

*の極点図を図6に示す。

【0051】（比較例2）実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650℃であった。また、雰囲気気圧は5×10⁻⁴torrであり、雰囲気には導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。したがって、導入ガス以外の作製条件を実施例2と全て一致させている。

【0052】そして、この試料についてX線（CuKα）回折の測定を行った。この回折パターンを図4に示す。同図では測定範囲2θを25〜55度の範囲としている。

【0053】上述した実施例1〜4と比較例1、2の蒸着の際のN_i金属基板の表面温度と気圧と導入ガスとの条件を表1に示す。

【0054】
【表1】

各試料について、X線回折の回折パターンからNiO相の生成を判定してN_i金属基板が酸化されたか否かを測定した。その結果を表1のNiO相の欄に示す。

【0059】実施例1のX線回折パターン（図1）に示すように、Y₂O₃の回折ピークは（400）面からの回折ピークのみ測定された。このため、Y₂O₃はN_i金属基板の垂直方向に対して<100>配向していることが分かる。

【0060】また、実施例1の（222）の回折ピークの極点図（図2）に示すように、（222）はα角（あり角）40度付近のみに測定されたと共に、水平面内でβ角（面内角）の90度毎に回折ピークが測定された。このため、Y₂O₃はN_i金属基板の平行面内に配向していることが分かる。

【0061】したがって、実施例1では立方晶であるY₂O₃の1軸がN_i金属基板に垂直に配向し、他の1軸がN_i金属基板の平行面内で配向している。すなわち、実施例1のY₂O₃は完全な2軸配向膜である。

11

【0062】また、実施例2のX線回折パターン(図3)に示すように、43.5度付近に回折ピークが存在していないので、Ni金属基板は酸化されていないことが分かる。ここではN₂ガスを導入しているので、酸素分圧が4×10⁻⁶torr程度にまで小さくなっていることにより、Niは酸化しなかったと考えられる。

【0063】これに対し、比較例2では実施例2とは導入ガス以外の作製条件を全て一致させている。そして、比較例2のX線回折パターン(図4)に示すように、43.5度付近にNiOによる回折ピークが測定されたので、Ni金属基板が酸化されたことが分かる。これは、作製雰囲気的全圧が5×10⁻⁴torrであり、酸素分圧が約1×10⁻⁴torrであることにより、温度650℃の条件と相まってNiが酸化したものと考えられる。一方、実施例2ではN₂ガスを導入しているので全圧は比較例2と同じでも酸素分圧が4×10⁻⁶torr程度にまで小さくなっていることにより、Niは酸化しなかった。

【0064】なお、Ni金属基板を酸化させるか否かは温度及び酸素分圧により変化するので、酸素分圧が約1×10⁻⁴torrであつても基板表面温度を下げることでよりNi金属基板の酸化を防止し得る。逆に、酸素分圧を約1×10⁻⁴torrより下げても基板表面温度を上げることでよりNi金属基板が酸化することがあり得る。

【0065】また、比較例2では、Ni金属基板の表面にNiOが生成していることにより、図4に示すようにY₂O₃の結晶性が低下している。すなわち、表1に示すように1(400)／(1(400)+1(200))の値が実施例2の場合に比べて低下している。これは、比較例2ではNi金属基板が酸化したために表面構造が変化して2軸配向しないY₂O₃が生じたためと考えられる。

【0066】さらに、実施例4の(222)の回折ピークの極点図(図5)に示すように、Y₂O₃は大部分がNi金属基板の垂直方向に対して<100>配向し、Ni金属基板の平行面内でも配向している。

【0067】これに対し、比較例1では実施例4とは気圧以外の作製条件を全て一致させている。そして、比較例1の(222)の回折ピークの極点図(図6)に示すように、Y₂O₃の結晶の約90%がNi金属基板の垂直方向に対して<111>配向しており、Ni金属基板の平行面内ではY₂O₃の結晶の10%程度しか<001>配向していない。これは、Y₂O₃を電子ビーム蒸着法により作製する雰囲気の気圧が1×10⁻⁶torr以下の高い真密度であるためと考えられる。このように2軸配向していないY₂O₃を中間挿入層とすると中間挿入層のY₂O₃と超電導膜のYBa₂Cu₃O_{7-x}とが適合せず超電導膜が2軸配向しなくなるので、高温超電導材の超電導特性を著しく劣化させてしまう。また、

12

比較例1の1(400)／(1(400)+1(200))の値は実施例4の値よりも非常に小さくなってしまう。

【0068】したがって、実施例4と比較例1とは気圧以外全て同じ作製条件であるので、気圧の大きさがY₂O₃を2軸配向したものにできるか否かを決定する1つの要件であることが分かる。

【0069】上述したように、実施例1〜4では、Ni金属基板の表面温度を450℃以上かつNi金属基板の溶融温度(1455℃)以下の温度範囲中にし、蒸着の雰囲気的全圧を1×10⁻⁶torrを超えて1×10⁻³torr以下の範囲中とし、Ni金属基板の表面温度を650〜670℃として雰囲気の酸素分圧を4×10⁻⁶torrから2.4×10⁻⁵torrまでの範囲中とした条件下でY金属を電子ビーム蒸着法によりNi金属基板に蒸着させた。したがって、実施例1〜4では、1(400)／(1(400)+1(200))の値が1または1に近い値であると共に大部分のY₂O₃結晶が2軸配向して、尚かつNi金属基板の酸化の無い高温超電導材の中間挿入層として適したY₂O₃層を得ることができた。

【0070】これに対し、比較例1では蒸着の雰囲気的全圧を1×10⁻⁶torrとしたので、Y₂O₃の結晶の約90%がNi金属基板の垂直方向に対して<111>配向しており、Ni金属基板の平行面内ではY₂O₃の結晶の10%程度しか<001>配向せず、高温超電導材の中間挿入層のY₂O₃層としては不適切なものとなった。また、比較例2ではNi金属基板の表面温度を650℃とすると共に蒸着の雰囲気の酸素分圧を約1×10⁻⁴torrとしたので、Ni金属基板が酸化してしまつた。このため、高温超電導材の中間挿入層のY₂O₃層としては不適切なものとなった。

【0071】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、請求項1の金属基板1への中間挿入層の作製方法は、2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸着させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製するようになっているので、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属は容易に酸化する性質を有していることから、金属基板は酸化することなく希土類金属のみが酸化して中間挿入層を作製することができると、真密度および基板表面温度のみを制御することができるので、この作製方法を利用して高温超電導線材を製造したときにその製造工程を著しく簡素化することができる。このため、高温超電導線材を低コストで、かつ短時間で製造することができると、

【0072】また、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入層のみを作製している

ので、高温超電導線材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができ
る。しかも、この中間挿入層は2軸配向した希土類金属
酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたものに
することができる。

【0073】さらに、中間挿入層は希土類金属を蒸着さ
せることにより作製されるので、取扱いに注意を要する
水素を使用せずに中間挿入層の作製作業を容易に行うこ
とができる。また、中間挿入層であるC型希土構造の希
土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電導体のY
Ba₂Cu₃O_{7-x}の格子と接合する面が4回回転軸を
持った正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電
導膜との接合性を高くすることができるので、高温超電
導材の特性を優れたものにすることができる。しかも、
高温超電導膜及び中間挿入層を薄くしても高温超電導膜
は中間挿入層から剥離し難くなるので、高温超電導線材
を可撓性に富むものにするることができる。

【0074】そして、請求項2の金属基板上への中間挿
入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は、抵抗加熱、
電子ビーム、レーザー、イオンビームのいずれかにより
希土類金属を蒸発させて行うようにしているので、中間
挿入層を作製すべく希土類金属を蒸発させるために各種
の方法を選択することができると、このため、蒸発させる
希土類金属や金属基板の材質に対して最も適した方法を
選択することができる。

【0075】また、請求項3の金属基板上への中間挿入
層の作製方法では、希土類金属の蒸着は電子ビームによ
り希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、金
属基板の表面温度は450℃以上かつ希土類金属酸化物
の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以
下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気的全圧が1×10⁻⁶t
orrを超えて1×10⁻³torr以下の範囲中で、希
土類金属は酸化するのに対し金属基板は酸化しない温度
及び酸素分圧の範囲中で行うようにしているので、作製
した希土類金属酸化物の結晶性を良好にすることができ
ると共に、その結晶組織のほとんどが金属基板の垂直方
向に対して<100>配向し、かつ金属基板の水平面内
に配向した2軸配向にできる。しかも、希土類金属の蒸
発を安定に行うことができると共に、金属基板の酸化を
防止することができる。このため、高温超電導材の特性
を優れたものにするることができる。

【0076】さらに、請求項4の金属基板上への中間挿
入層の作製方法では、金属基板はニッケルまたはニッケ
ル合金であるようにしているので、Ni及びNi合金は
再結晶集合組織を作りやすい材料であり、また曲げ強さ
等の機械特性や常温及び高温における耐酸化性や耐蝕性
に優れた材料であることから、高温超電導材の製造の際
に金属基板の各種の耐性を特に考慮せずに容易に製造す
ることができる。また、Ni及びNi合金は曲げ強さ
等の機械特性に優れた材料であるので、高強度の超電導

テープ線材を製造することができる。

【0077】さらに、請求項5の金属基板上への中間挿
入層の作製方法では、希土類金属はイットリウムである
ようにしているので、中間挿入層はイットリウム酸化物
となって中間挿入層はイットリウム酸化物Y₂O₃とな
って中間挿入層と高温超電導膜とがほぼ等しい原子間距
離を持つことにより、高温超電導膜における超電導特性
を良好なものにすることができる。

【0078】一方、上述した請求項1の金属基板上への
中間挿入層の作製方法によれば、2軸配向した金属基板
と、この金属基板上に作製すると共に酸化物がC型希土
構造を有する希土類金属の希土類金属酸化物を2軸配向
して成る中間挿入層と、この中間挿入層上に作製した高
温超電導膜との3層のみから成る高温超電導材を製造す
ることができる。

【0079】この高温超電導材によれば、金属基板と高
温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入
層のみを有しているので、希土類金属を蒸発させ酸素と
反応させて2軸配向した金属基板上に2軸配向した希土
類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製
することができる。このため、高温超電導材の製造工程
を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの
低減を図ることができる。

【0080】また、中間挿入層を希土類金属を真空中で
蒸着させることにより作製することができるので、取扱
いに注意を要する水素を使用せずに中間挿入層の作製作
業を容易に行うことができる。

【0081】さらに、中間挿入層は2軸配向した希土類
金属酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたも
のにすることができる。この中間挿入層であるC型希土
構造の希土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電
導体のYBa₂Cu₃O_{7-x}の格子と接合する面が4回
回転軸を持った正方形となる。このため、中間挿入層と
高温超電導膜との接合性を高くすることができるので、
高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。
しかも、高温超電導膜及び中間挿入層を薄くしても高温
超電導膜は中間挿入層から剥離し難くなるので、高温超
電導材を可撓性のあるものにするることができる。

【図面の簡単な説明】
【図1】実施例1のX線回折パターンを示すグラフであ
る。

【図2】実施例1の(222)の回折ピークを示す極点
図である。

【図3】実施例2のX線回折パターンを示すグラフであ
る。

【図4】比較例2のX線回折パターンを示すグラフであ
る。

【図5】実施例4の(222)の回折ピークを示す極点
図である。

【図6】比較例1の(222)の回折ピークを示す極点

図である。

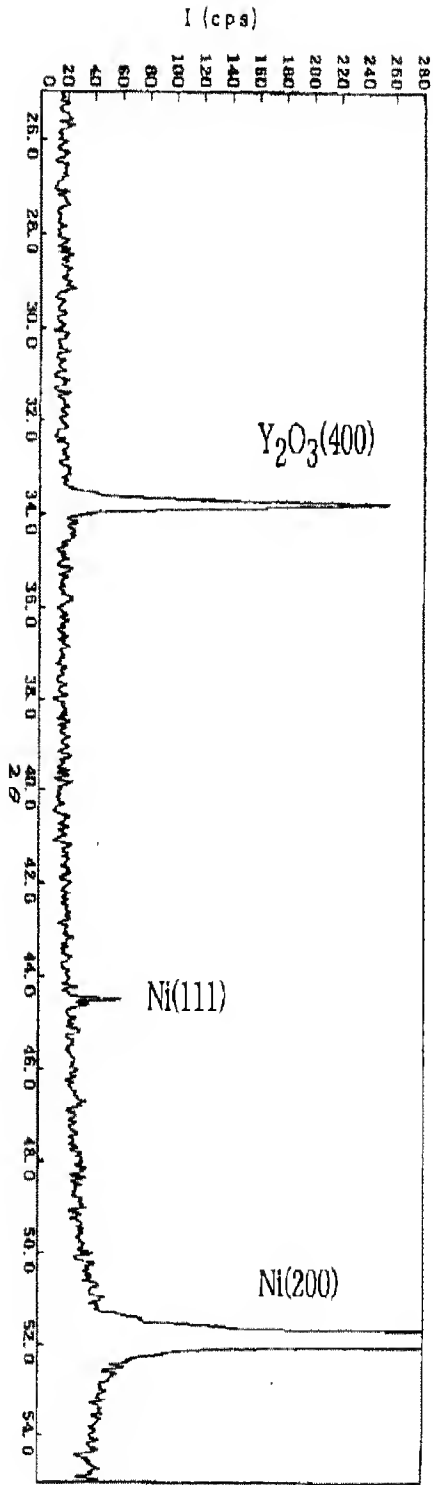
15

(9)

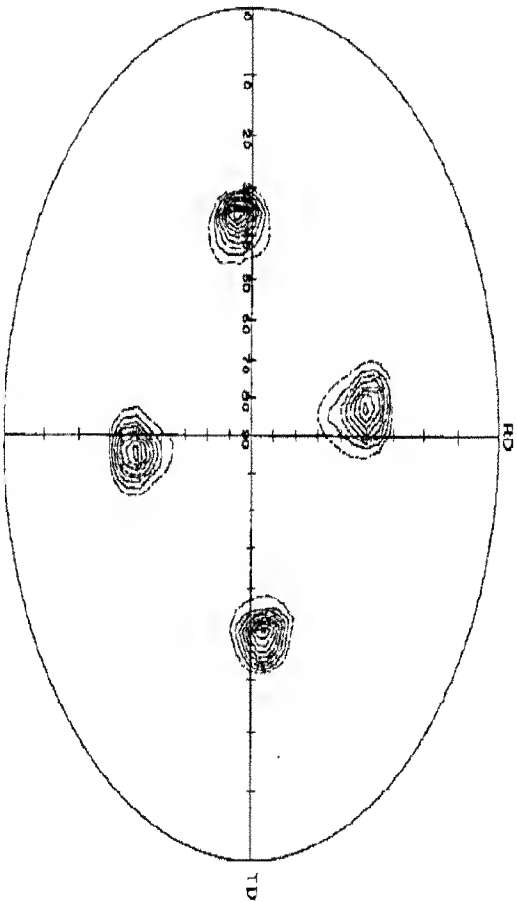
16

特開平11-111079

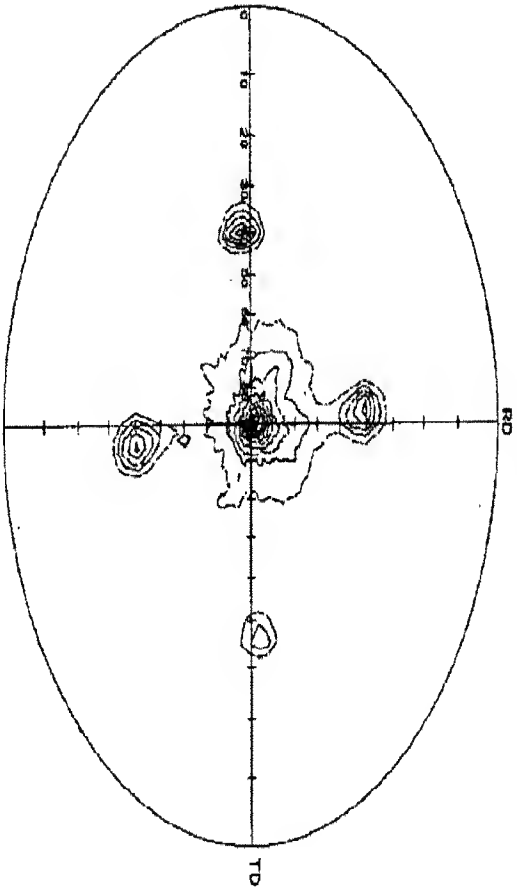
【図1】



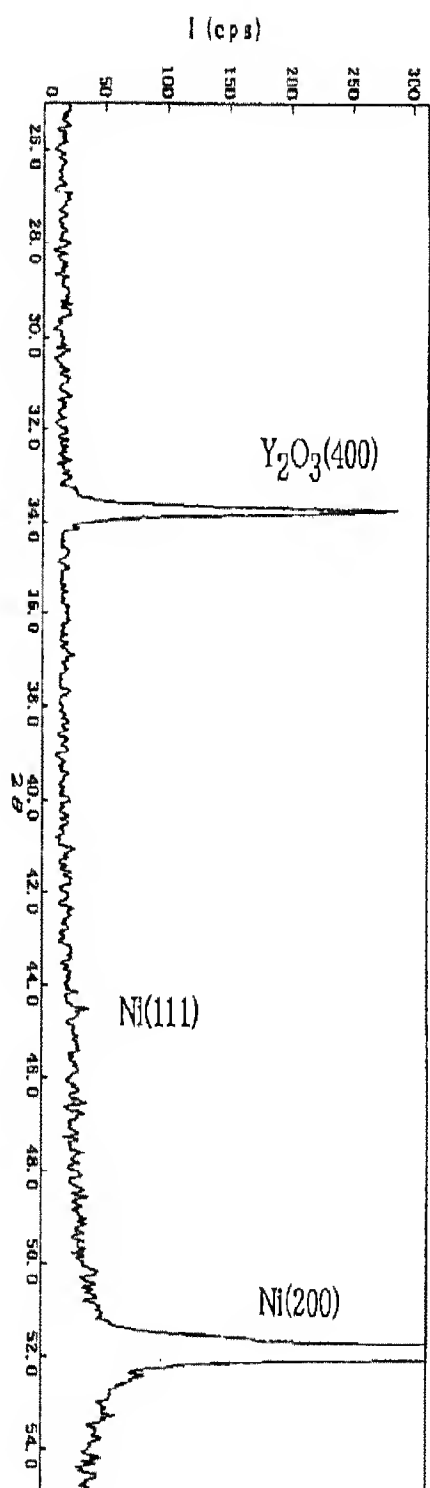
【図2】



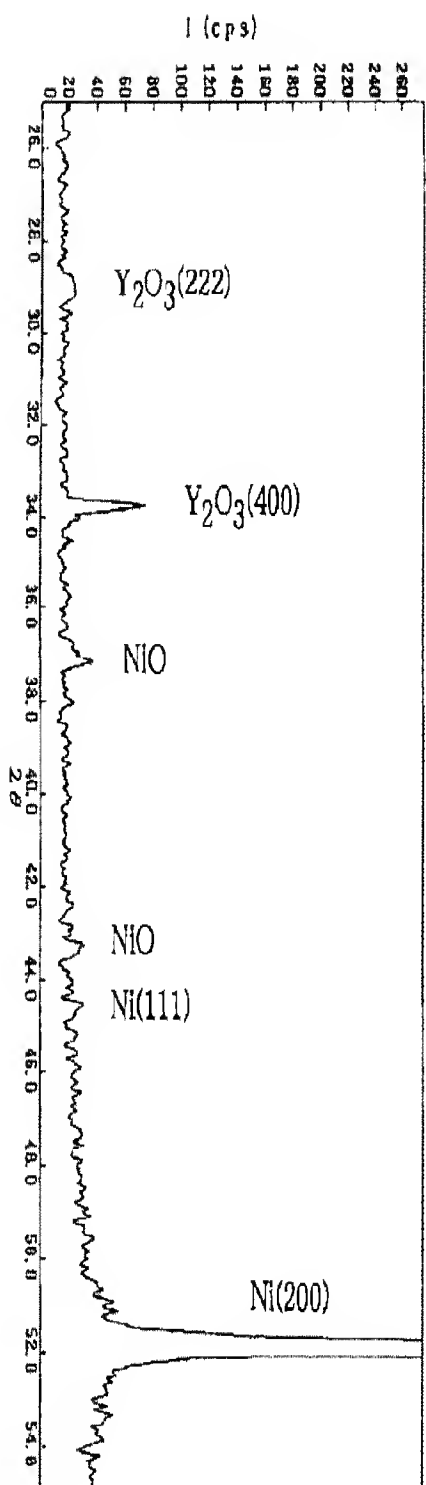
【図5】



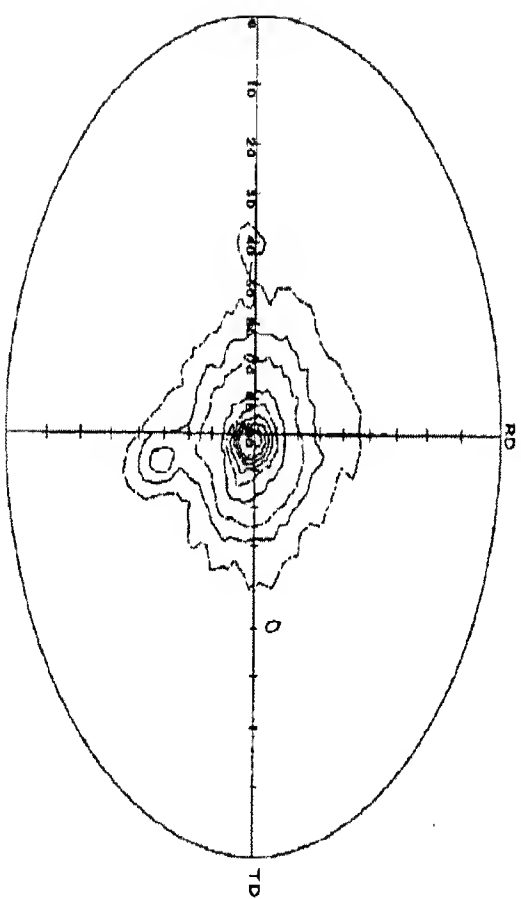
【図 3】



【図 4】



【図 6】



(11)

特開平 1 1 ー 1 1 1 0 7 9

フロントページの続き

(72) 発明者 太刀川 恭治
東京都世田谷区成城 3 丁目 13 ー 29

(72) 発明者 菊池 章弘
神奈川県秦野市鶴巻南 3 ー 7 ー 14 TM 三
ー ト 101